

101791272

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: H01M 6/16, B01J 20/32, B01D 15/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67843 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03937 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juni 1999 (08.06.99) (30) Prioritätsdaten: 198 27 630.3 20. Juni 1998 (20.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 240, D-64293 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JUNGNITZ, Michael [DE/DE]; Bergerstrasse 338, D-60385 Frankfurt (DE). WIEDERHOLD, Holger [DE/DE]; Südliche Ringstrasse 131, D-63225 Langen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frank- furter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PURIFICATION OF BATTERY ELECTROLYTES BY MEANS OF CHEMICAL ADSORPTION (54) Bezeichnung: AUFREINIGUNG VON BATTERIEELEKTROLYTEN MITTELS CHEMISCHER ADSORPTION (57) Abstract <p>The present invention relates to the removal of protic impurities from battery electrodes which are suitable for lithium cells by means of chemical adsorption.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft die Entfernung von protischen Verunreinigungen aus Batterieelektrolyten, welche für Lithiumzellen geeignet sind, durch chemische Adsorption.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Aufreinigung von Batterieelektrolyten mittels chemischer Adsorption

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Methode zur Entfernung von protischen Verunreinigungen aus Batterieelektrolyten mittels chemischer Adsorption.

Bei den üblich verwendeten Lithium-Batterien (sekundär und primär Batteriezellen) werden im Allgemeinen Elektrolyte eingesetzt, die aus Leitsalzen wie z.B. LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , Li-Methiden, Li-Imiden oder Li-Triflatsen und einer Mischung aus Lösungsmitteln, hauptsächlich organische Carbonate, wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat oder Butylencarbonat, Ether, wie Dimethylether, und Propionate, wie Methylpropionat oder Ethylpropionat,, bestehen.

15 Diese Elektrolytlösungen enthalten normalerweise trotz hoher Reinheit der einzelnen Komponenten protische Verunreinigungen wie z.B. Wasser, Alkohole, Peroxide. Die Leitsalze in den Elektrolytlösungen reagieren jedoch äußerst empfindlich auf diese Verunreinigungen und zersetzen sich beispielsweise zu HF, LiF, POF_3 oder $\text{P}_x\text{O}_y\text{F}_z$ und zu verschiedenen Oxyfluorphosphorsäuren ($\text{R}_a\text{P}_b\text{O}_c\text{F}_d$). Diese Zersetzungsprodukte sind für die Batteriezellen sehr schädlich, da sie die Zellkomponenten, also Kathode und Anode, angreifen und die Deckschichtbildung an den Elektroden massiv beeinflussen. Die Lebenszeit einer Batterie wird dadurch wesentlich verkürzt.

25 Da vor allem HF in dieser Beziehung sehr aggressiv ist, ist es notwendig, den Gehalt an HF in den Elektrolytmischungen, der normalerweise 50 – 80 ppm beträgt, wesentlich zu verringern. Für die meisten Anwendung wird ein HF-Gehalt von weniger als 30 ppm gewünscht.

Der Wassergehalt der Elektrolytmischung sollte möglichst ebenfalls sehr gering sein, damit diese Zersetzungsprodukte erst gar nicht in dem bisher bestehenden Umfang auftreten können. Ein möglichst geringer Wassergehalt (z.B. weniger als 20 ppm) ist daher wünschenswert.

Die bisher angewandten Methoden, den Wassergehalt auf konventionelle Art zu reduzieren, sind nicht effektiv genug.

5 In der kanadischen Patentanmeldung 2,193,119 wird eine Methode beschrieben, bei welcher die sauren Verunreinigungen mittels wasserstofffreien Chloriden, Bromiden oder Iodiden abgetrennt werden. Jedoch ist diese Methode auch nicht optimal, denn die entstehenden Reaktionsprodukte HCl, HBr und HI sind während und auch noch in geringem Umfang nach der Abtrennung durch Destillation in den Elektrolytmischungen mitenthalten und könnten daher weitere Reaktionen
10 auslösen.

Weiterhin wurde in der Literatur (J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 12, 3809-3819, 1996) vorgeschlagen, HF mit einer Base wie Tributylamin zu neutralisieren. Die Reaktionsprodukte von HF mit Tributylamin verbleiben jedoch im Elektrolyten, was ein großer Nachteil ist. Es wurde
15 nachgewiesen, daß dadurch die Zykleneffizienz fällt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Methode zur Abtrennung von protischen Verunreinigungen, insbesondere z.B. von Wasser oder HF, zu finden, die einfach, schnell und effektiv durchzuführen ist und welche den Gehalt von Wasser und HF auf weniger als 30 ppm
20 reduzieren kann.

Es wurde nun gefunden, daß durch Fixierung der basischen Gruppe an einen Träger die beschriebenen Nachteile vermieden werden können und die Abtrennung der protischen Verunreinigungen aus Batterielösungsmitteln einfach und sehr effektiv mittels chemischer
25 Adsorption durchgeführt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Aufreinigung von Elektrolytlösungen für Lithium-Zellen, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- 30 a) Zugabe einer an einem Trägermaterial fixierten Base (Adsorbens), welche die protischen Verunreinigungen chemisch adsorbiert, und
b) Abtrennung des Adsorbens.

Die erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen bestehen im Wesentlichen aus Leitsalzen wie LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , Li-Methiden, Li-Imiden oder Li-Triflaten, vorzugsweise 0,7 bis 1,8 mol/l, und Lösungsmittelgemischen ausgewählt aus den organischen Lösungsmitteln organische Carbonate wie Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, Ethylpropylcarbonat und weitere organische Carbonate, und Propionate, wie Methylpropionat oder Ethylpropionat, Formiate, wie Ethylformiat oder Methylformiat, Acetate wie Methylacetat, Ethylacetat, halogenierte Carbonate, wie chloriertes Ethylencarbonat, fluoriertes Ethylencarbonat, fluoriertes Propylencarbonat oder fluoriertes Ethylencarbonat, aber auch Ether wie Dimethoxyethan.

Als geeignete Adsorbentien kommen allgemein alle die in Frage, die basische Gruppen, gebunden an einen Träger, enthalten und somit die protischen Verunreinigungen chemisch adsorbieren und damit neutralisieren können.

Als basische Gruppen werden dabei vorzugsweise Amino-Gruppen, insbesondere primäre Amino-Gruppen eingesetzt. Als Träger werden dabei vorzugsweise Siliciumdioxid, Polystyrol oder auch andere Kunststoffe verwendet.

Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen dieser Erfindung werden beispielsweise als Base $-\text{NH}_2$ -Gruppen gewählt, die über Propylen-Gruppen an eine Siliciumdioxid-Matrix geknüpft sind. Dieses Produkt ist als Lichroprep[®]- NH_2 im Handel zu beziehen.

Ferner bevorzugt können auch Amberlit-Kunststoffe mit daran fixierten $-\text{NH}_2$ -Gruppen verwendet werden.

Die Durchführung der erfindungsgemäßen Aufreinigung kann auf verschiedene Art und Weise geschehen.

Die erste Möglichkeit besteht darin, die Elektrolytlösung fertig zu mischen, dann das Adsorbens zur Abtrennung der protischen Verunreinigungen zuzugeben, welches dann anschließend wieder abgetrennt wird.

Bei der zweiten Möglichkeit werden zunächst die für die Elektrolytlösung benötigten Lösungsmittel gemischt, dann wird das Adsorbens zugegeben. Nach beendeter Adsorption wird das Adsorbens wieder abgetrennt und zum Schluß erst wird das Leitsalz zugemischt.

5 Das Adsorbens kann einerseits unter Rühren in die jeweilige Mischung eingebracht und anschließend durch Filtration wieder abgetrennt werden. Die Reaktionszeit kann beliebig gewählt werden, vorzugsweise wird sie jedoch so kurz wie möglich gehalten; erfahrungsgemäß reicht ein kurzes Rühren von bis zu 10 Minuten aus, um die Adsorption vollständig durchzuführen.

10 Andererseits kann das Adsorbens in eine Säule gefüllt werden. Die zu reinigende Lösung wird wie üblich mittels einer Pumpe über die Adsorbenssäule gegeben.

15 Das Adsorbens muß wasserfrei sein, vorzugsweise wird es vor dem Einsatz gut getrocknet. Vorzugsweise wird es über einige Tage bei ca. 100 °C im Vakuum getrocknet, abgekühlt und anschließend unter Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt oder besser sofort verwendet.

20 Vorzugsweise gibt man 0,2 bis 3 Gew.-% an Adsorbens zu den zu reinigenden Elektrolytlösungen. Insbesondere bevorzugt ist ein Gehalt von 0,4 bis 1 Gew.-% an Adsorbens.

Die Abtrennung des Adsorbens erfolgt durch Filtration oder Ähnliches. Diese konventionellen Methoden sind dem Fachmann bekannt.

25 Auf diese Weise erhält man aufgereinigte Elektrolytlösungen, die die hohen Anforderungen nach geringem Wasser- und HF-Gehalt erfüllen. Die erfindungsgemäß aufgereinigten Batterielösungsmittel weisen Werte für den Wasser- und HF- Gehalt von kleiner als 20 ppm auf.

30 Die erfindungsgemäßen Elektrolytlösungen zeigen daher bei der Verwendung in Lithium-Ionen und Lithiumbatterien verbesserte Eigenschaften wie höhere Zykleneffizienz und längere Lebenszeit.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Elektrolytlösungen, die geeignet sind für Lithium-Zellen (primär oder sekundär), die dadurch

gekennzeichnet sind, daß sie nach der hier beschriebenen Methode aufgereinigt werden.

5 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, daß ein Fachmann die obige Beschreibung in weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeine Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

10 Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

15 Beispiel 1

Lichroprep(-NH₂ wird bei 100 °C im Vakuum für 4 Tage getrocknet.

Die Elektrolytlösung wird folgendermaßen hergestellt:

20 440 g Ethylencarbonat und 440 g Dimethylcarbonat werden gemischt und auf 10 °C gekühlt. Danach werden 120 g LiPF₆ hinzugegeben und unter Rühren gemischt.

1000 ml Elektrolyt werden mit 4 g Adsorbens versetzt und kurz gerührt. Danach wird das Adsorbens sofort abgenutscht.

25 Der Gehalt an HF und H₂O liegt nach der Behandlung jeweils bei < 10 ppm.

Beispiel 2

30 Al₂O₃ wird wie in Beispiel 1 getrocknet und gelagert.

Man mischt die Lösungsmittel für den Elektrolyten, 440 g Ethylencarbonat und 440 g Dimethylcarbonat, und gibt 10 g getrocknetes Al_2O_3 hinzu, läßt 10 Minuten rühren und filtriert das Adsorbens wieder ab.

5 Danach kühlt man auf 10 °C ab und gibt 120 g LiPF_6 unter Rühren hinzu.

Der Gehalt an HF und H_2O liegt nach der Behandlung jeweils bei < 20 ppm.

Beispiel 3

10 Al_2O_3 wird wie in Beispiel 1 beschrieben getrocknet und gelagert.

Das Adsorbens wird dann in eine Säule gefüllt.

Eine Elektrolytlösung wird folgendermaßen hergestellt:

15 Man mischt 440 g Ethylencarbonat und 440 g Dimethylcarbonat und kühlt auf 10 °C ab. Dazu gibt man 120 g LiPF_6 und mischt unter Rühren. Der so erhaltene Elektrolyt enthält 60 ppm HF. Dieser Elektrolyt wird mittels Pumpe über die oben genannte Adsorbenssäule gepumpt. Der gereinigte Elektrolyt enthält HF und H_2O kleiner 10 ppm.

20

25

30

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Aufreinigung von Elektrolytlösungen für Lithium-Zellen, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a) Zugabe einer an einem Trägermaterial fixierten Base (Adsorbens),
 - b) Abtrennung des Adsorbens.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens der fertig gemischten Elektrolytlösung zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens zuerst den Lösungsmitteln zugegeben wird, um die Abtrennung der Verunreinigungen durchzuführen, dann abgetrennt wird und anschließend erst das Leitsalz zugemischt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Base an einen Träger wie Siliciumdioxid oder Polystyrol oder anderen Kunststoff fixiert ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Adsorbens eine Base mit $-NH_2$ -Gruppen eingesetzt wird, welche über Propylen-Gruppen mit einer Siliciumdioxid-Matrix verknüpft sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 1,0 Gew.-%, Adsorbens zugesetzt werden.
7. Elektrolytlösung, geeignet für Lithium-Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach dem in Anspruch 1 beschriebenen Verfahren aufgereinigt wird.
8. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, welche als Lösungsmittel organische Carbonate und/oder Propionate und/oder Formiate, und/oder Acetate und/oder und/oder halogenierte Carbonate und/oder Ether enthält.

- 5 9. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, welche als Lösungsmittel organische Carbonate, ausgewählt aus der Gruppe Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat, Ethylpropylcarbonat, und/oder Propionate, ausgewählt aus der Gruppe Methylpropionat und Ethylpropionat, und/oder Formiate, ausgewählt aus der Gruppe Ethylformiat und Methylformiat, und/oder Acetate, ausgewählt aus der Gruppe Methylacetat und Ethylacetat und/oder halogenierte Carbonate, ausgewählt aus der Gruppe chloriertes Ethylencarbonat, 10 fluoriertes Ethylencarbonat, und fluoriertes Propylencarbonat, und/oder Ether wie Dimethoxyethan enthält.
- 10 10. Elektrolytlösung nach Anspruch 6, welche als Leitsalz LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , Li-Methid, Li-Imid oder Li-Triflat enthält.

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No

PCT/EP 99/03937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M6/16 B01J20/32 B01D15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 41 20 942 A (CLEMENTI FRANZ DR) 7 January 1993 (1993-01-07) column 1, line 35-63 column 4, line 3-66	1,2,4,5, 7
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 194 (E-264), 6 September 1984 (1984-09-06) & JP 59 081869 A (HITACHI MAXELL KK), 11 May 1984 (1984-05-11) abstract	1,2,4,5, 7
A	--- EP 0 075 132 A (VARTA BATTERIE) 30 March 1983 (1983-03-30) page 2, line 16 -page 3, line 15 --- -/--	1,6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 1999

Date of mailing of the international search report

08/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Vos, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 99/03937

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No:
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 192 (E-417), 5 July 1986 (1986-07-05) & JP 61 039464 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25 February 1986 (1986-02-25) abstract ----	1,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 069 (C-407), 3 March 1987 (1987-03-03) & JP 61 227820 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD), 9 October 1986 (1986-10-09) abstract ----	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 025 (C-0903), 22 January 1992 (1992-01-22) & JP 03 238004 A (DAICEL CHEM IND LTD; OTHERS: 01), 23 October 1991 (1991-10-23) abstract ----	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 004, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 000815 A (NIPPONDENSO CO LTD), 6 January 1995 (1995-01-06) abstract ----	1-5
A	US 4 810 266 A (ZINNEN HERMANN A ET AL) 7 March 1989 (1989-03-07) claims 1-24 -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int .tional Application No

PCT/EP 99/03937

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4120942	A	07-01-1993	NONE		
JP 59081869	A	11-05-1984	NONE		
EP 0075132	A	30-03-1983	DE	3136578 A	31-03-1983
			JP	58059564 A	08-04-1983
			US	4448860 A	15-05-1984
JP 61039464	A	25-02-1986	NONE		
JP 61227820	A	09-10-1986	JP	3007412 B	01-02-1991
JP 03238004	A	23-10-1991	AT	107537 T	15-07-1994
			AT	115888 T	15-01-1995
			CA	2022924 A	10-02-1991
			CA	2031599 A	08-06-1991
			CN	1049296 A, B	20-02-1991
			CN	1053046 A, B	17-07-1991
			DE	69010124 D	28-07-1994
			DE	69010124 T	13-10-1994
			DE	69015334 D	02-02-1995
			DE	69015334 T	17-08-1995
			DK	418517 T	19-09-1994
			DK	431593 T	01-05-1995
			EP	0418517 A	27-03-1991
			EP	0431593 A	12-06-1991
			ES	2058701 T	01-11-1994
			ES	2068975 T	01-05-1995
			GR	3015505 T	30-06-1995
			US	5032281 A	16-07-1991
			US	5136032 A	04-08-1992
JP 07000815	A	06-01-1995	NONE		
US 4810266	A	07-03-1989	EP	0401285 A	12-12-1990
			JP	3502774 T	27-06-1991
			WO	8907979 A	08-09-1989

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M6/16 B01J20/32 B01D15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M B01J B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 41 20 942 A (CLEMENTI FRANZ DR) 7. Januar 1993 (1993-01-07) Spalte 1, Zeile 35-63 Spalte 4, Zeile 3-66 ---	1,2,4,5, 7
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 194 (E-264), 6. September 1984 (1984-09-06) & JP 59 081869 A (HITACHI MAXELL KK), 11. Mai 1984 (1984-05-11) Zusammenfassung ---	1,2,4,5, 7
A	EP 0 075 132 A (VARTA BATTERIE) 30. März 1983 (1983-03-30) Seite 2, Zeile 16 -Seite 3, Zeile 15 --- -/--	1,6-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Vos, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 192 (E-417), 5. Juli 1986 (1986-07-05) & JP 61 039464 A (TOYOTA MOTOR CORP), 25. Februar 1986 (1986-02-25) Zusammenfassung ---	1,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 069 (C-407), 3. März 1987 (1987-03-03) & JP 61 227820 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD), 9. Oktober 1986 (1986-10-09) Zusammenfassung ---	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 025 (C-0903), 22. Januar 1992 (1992-01-22) & JP 03 238004 A (DAICEL CHEM IND LTD;OTHERS: 01), 23. Oktober 1991 (1991-10-23) Zusammenfassung ---	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 004, 31. Mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 000815 A (NIPPONDENSO CO LTD), 6. Januar 1995 (1995-01-06) Zusammenfassung ---	1-5
A	US 4 810 266 A (ZINNEN HERMANN A ET AL) 7. März 1989 (1989-03-07) Ansprüche 1-24 -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03937

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4120942	A	07-01-1993	KEINE	
JP 59081869	A	11-05-1984	KEINE	
EP 0075132	A	30-03-1983	DE 3136578 A	31-03-1983
			JP 58059564 A	08-04-1983
			US 4448860 A	15-05-1984
JP 61039464	A	25-02-1986	KEINE	
JP 61227820	A	09-10-1986	JP 3007412 B	01-02-1991
JP 03238004	A	23-10-1991	AT 107537 T	15-07-1994
			AT 115888 T	15-01-1995
			CA 2022924 A	10-02-1991
			CA 2031599 A	08-06-1991
			CN 1049296 A,B	20-02-1991
			CN 1053046 A,B	17-07-1991
			DE 69010124 D	28-07-1994
			DE 69010124 T	13-10-1994
			DE 69015334 D	02-02-1995
			DE 69015334 T	17-08-1995
			DK 418517 T	19-09-1994
			DK 431593 T	01-05-1995
			EP 0418517 A	27-03-1991
			EP 0431593 A	12-06-1991
			ES 2058701 T	01-11-1994
			ES 2068975 T	01-05-1995
			GR 3015505 T	30-06-1995
			US 5032281 A	16-07-1991
			US 5136032 A	04-08-1992
JP 07000815	A	06-01-1995	KEINE	
US 4810266	A	07-03-1989	EP 0401285 A	12-12-1990
			JP 3502774 T	27-06-1991
			WO 8907979 A	08-09-1989